

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-039788

(43)Date of publication of application : 05.02.2004

(51)Int.Cl.

H01L 21/31
C23C 16/44

(21)Application number : 2002-193242

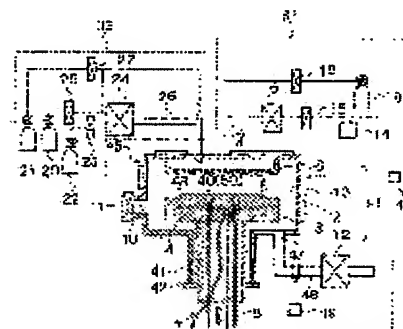
(71)Applicant : HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC

(22)Date of filing : 02.07.2002

(72)Inventor : NOMURA HISASHI
HORII SADAYOSHI
ASAI MASAYUKI**(54) METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, AND SUBSTRATE PROCESSING EQUIPMENT****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate the removal of metal oxide films attached inside a reaction chamber even by means of cleaning using a remote plasma.

SOLUTION: A processing gas is supplied from a material gas supply section 31 into the reaction chamber 43 via a shower head 6, to form the metal oxide films such as a Zr oxide film and an Hf oxide film on a wafer 40. In order to remove the metal oxide films attached inside the reaction chamber 43 due to repetitious film formation processes, gas cleaning is carried out for the inside of the reaction chamber 43 after the films are formed. First, in a cleaning gas supply section 32, gases containing chlorine atoms such as ClF₃ are activated by a remote plasma source 24. Then, the activated gases are supplied into the reaction chamber 43 from the cleaning gas supply section 32 via the shower head 6. By bringing the activated gases into contact with the metal oxide films attached inside the reaction chamber 43, the metal oxide films are turned into metal chlorides such as a Zr chloride and an Hf chloride which have a high vapor pressure even at a low temperature. The metal chlorides are vaporized and ejected, resulting in the removal of the metal oxide films attached inside the reaction chamber.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

29.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3897165

[Date of registration]

05.01.2007

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE PATENT APPLICATION NO.
2002-193242 (JAPANESE UNEXAMINED PATENT PUBLICATION (KOKAI)
NO.2004-39788)

Filing Date: July 2, 2002

Publication Date: February 5, 2004

Applicant: Hitachi International Electric Inc.

Priority claimed: None

[Title of the Invention]

Method for Preparing Semiconductor Device and Substrate
Processing Device

[Scope of Claims for Patent]

Please refer to the English Abstract

[Detailed Description of the Invention] (Excerpt)

[0006]

In the method using heat energy, HCl, BCl₃, ClF₃, Cl₂,
for example, can be used as a cleaning gas.

[0010]

In order to clean the inside of reaction vessel by
etching removing of a metal oxide film such as Hf oxide
film, Zr oxide film deposited on an inside wall of the
reaction vessel of a semiconductor producing apparatus, it
is necessary for a reaction product formed by contacting
the cleaning gas with the metal oxide film to have a high
vapor pressure.

[0011]

If a chlorine-based gas rather than a fluorine-based
gas such as NF₃ is used, a reaction product will have a high
vapor pressure. Therefore, the reaction product formed by
etching a metal oxide film such as a Hf oxide film or Zr
oxide film deposited on an inside wall of reaction vessel
for a substrate processing apparatus can be gasified so as

to be evacuated.

[0020]

On a susceptor, a metal oxide film is deposited, which does not contribute to formation of film on a substrate. Therefore, the susceptor temperature is raised to an elevated temperature in a range of 300 to 500 °C, to thereby remove the metal oxide film.

[0054]

Upon introduction of a film forming gas, the pressure of reaction vessel 43 is set to a desired level (50 to 300Pa) so as to carry out cleaning for a required time period by vacuum pump 12.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-39788

(P2004-39788A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int. Cl.⁷H 0 1 L 21/31
C 2 3 C 16/44

F 1

H 0 1 L 21/31
C 2 3 C 16/44B
J

テーマコード (参考)

4 K O 3 O
5 F O 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-193242 (P2002-193242)
(22) 出願日 平成14年7月2日 (2002.7.2)(71) 出願人 000001122
株式会社日立国際電気
東京都中野区東中野三丁目14番20号
(74) 代理人 100090136
弁理士 油井 透
(74) 代理人 100091362
弁理士 阿仁屋 節雄
(74) 代理人 100105256
弁理士 清野 仁
(72) 発明者 野村 久志
東京都中野区東中野三丁目14番20号
株式会社日立国際電気内
(72) 発明者 堀井 貞義
東京都中野区東中野三丁目14番20号
株式会社日立国際電気内

最終頁に続く

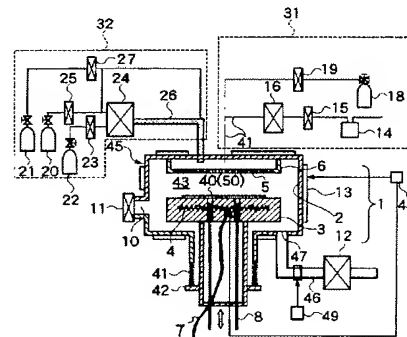
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法及び基板処理装置

(57) 【要約】

【課題】 リモートプラズマを用いたクリーニングでありながら、反応室内に付着した金属酸化膜を容易に除去することができるようにする。

【解決手段】 原料ガス供給部31から処理ガスをシャワーヘッド6を介して反応室43内に供給して、Zr酸化膜やHf酸化膜等の金属酸化膜をウェーハ40上に成膜する。成膜を繰り返すことにより反応室43内に付着した金属酸化膜を除去するために、成膜後、反応室43内をガスクリーニングする。クリーニングガス供給部32において、C1F3等の塩素原子を含むガスをリモートプラズマ源24で活性化し、活性化したガスをクリーニングガス供給部32からシャワーヘッド6を介して反応室43内に供給する。活性化したガスを反応室43内に付着した金属酸化膜に接触させて、金属酸化膜を低温でも蒸気圧の高いZr塩化物やHf塩化物の金属塩化物に変える。金属塩化物が気化して排出されることにより、反応室内に付着した金属酸化膜が除去される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応室内でサセプタに保持した基板の上に金属酸化膜を形成する成膜工程と、
反応室外部で塩素原子を含むガスをプラズマを用いて活性化して反応室内に供給すること
により前記成膜工程において反応室内に付着した膜を除去するクリーニング工程と
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

前記クリーニング工程では、さらにカーボンを含むガスを添加することを特徴とする請求
項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

基板を処理する反応室と、
反応室内の基板を加熱するヒータと、
反応室内に金属酸化膜を形成するための処理ガスを供給する処理ガス供給口と、
反応室外部に設けられクリーニングガスとしての塩素原子を含むガスをプラズマを用いて
活性化する活性化手段と、
活性化手段により活性化した塩素原子を含むガスを反応室内に供給するクリーニングガス
供給口と
を有することを特徴とする基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造方法及び基板処理装置に係り、特に反応室内に付着した金属
酸化膜等の膜をクリーニングするものに関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置の製造方法を実施するための基板処理装置において、その消費電力を減らすた
めに SiO_2 ゲート酸化膜の薄膜化が進められている。しかし、 SiO_2 ゲート絶縁膜が
薄膜化すると、ゲート電極とチャネル層との間の直接トンネル効果によるリーク電流が増
加する。またゲート絶縁膜の絶縁破壊による信頼性低下の懸念が生じる。

【0003】

リーク電流や絶縁破壊を抑制するために、 SiO_2 に代わる材料として物理的に厚い膜を
用いても SiO_2 と同じ静電容量が得られる高誘電率材料の適用検討が進んでいる。高誘
電率ゲート絶縁膜材料としては具体的に Zr 酸化膜、 Hf 酸化膜などの熱力学的に安定な
酸化膜の採用が検討されている。

【0004】

これらの金属酸化膜をウェーハなどの基板に成膜する CVD 装置では、反応室の内壁面
にもウェーハ表面と同様に反応生成物である金属酸化膜が堆積する。この堆積物は堆積量
が増加するほど熱応力や膜自身が持つ応力で壁面から剥れやすくなる。剥がれた堆積物は重
力、静電気力、流体力でウェーハ表面に付着して配線の断線や短絡を引き起こす。そのた
めにこの様な事が起きる前に堆積物を定期的に除去（クリーニング）する必要がある。

【0005】

クリーニング方法として標準的には、熱エネルギーを用いて除去する方法が多用されてい
るが、最近ではリモートプラズマを用いたクリーニングも使われている。

【0006】

熱エネルギーを用いる方法では、クリーニングガスに HCl 、 BCl_3 、 ClF_3 、 Cl_2
などを用いる。ガスを活性化するためのエネルギー源は熱のみとなるから、反応室内壁
やサセプタ（反応室部品）を加熱して反応室内の温度を上げてやる必要がある。このため
クリーニング温度は成膜温度よりも高い温度となるので、成膜工程からクリーニング工程
への移行時間が長くなる。例えば ClF_3 を用いて、金属酸化膜である Hf 酸化膜を所望
のエッチングレートでクリーニングするには、反応室の温度を 500°C 近くまで昇温する

10

20

30

40

50

ことが必要で、それにともなう移行時間が約1時間程必要となる。また、昇温することにより高温クリーニングに耐え得る材料で反応室部品を作らなければならない。

【0007】

つぎに、プラズマを発生させる場所を基板領域からガス供給側に移し、基板へのプラズマが与えるダメージをなくしたりリモートプラズマを用いる方法では、クリーニング温度の低温化が図れるが、クリーニングガスによっては高誘電率材料である金属酸化膜を気化させることができず、堆積物をクリーニングできないことがある。例えば、リモートプラズマを用いたクリーニングに多用される NF_3 ガスを用いて、 Zr 酸化膜、 Hf 酸化膜をクリーニングしようとする場合、これらの金属酸化膜が NF_3 と接触して ZrF_4 、 HfF_4 などの反応生成物が生成される。しかし、これらの反応生成物の蒸気圧は非常に低く、例えば ZrF_4 の場合、蒸気圧は 500°C で約 0.1Pa 、 200°C ではほぼゼロである。CVD装置のクリーニング時の壁面温度がほぼ 200°C 程度かそれ以下であることを考えると、その温度では反応生成物が気化しないため、堆積物をエッチング除去できないという不都合を生じている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上述したような半導体装置の製造方法を実施するための基板処理装置において、従来の熱エネルギーを用いるクリーニング方法では、高温クリーニングになるため、成膜工程からクリーニング工程への移行時間が長くなり、しかも反応室部品を高耐熱性材料で作らなければならないという欠点があった。また、従来のリモートプラズマを用いるクリーニング方法では、低温化できるものの、 Zr 酸化膜、 Hf 酸化膜などの金属酸化膜とクリーニングガスとから生成される反応生成物をガス化できないため、堆積物である金属酸化膜をクリーニングすることが困難になるという問題があった。この問題は、 Zr 酸化膜や Hf 酸化膜に限らず、広く金属酸化膜に共通する。

【0009】

本発明の課題は、上述した従来の問題点を解消して、クリーニング温度の低温化を図って反応室部品に耐熱性が要求されず、クリーニング工程への移行時間を短縮化でき、反応室内に付着した金属酸化膜を容易に除去することが可能な半導体装置の製造方法及び基板処理装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

半導体製造装置の反応室内壁面に堆積する Hf 酸化膜、 Zr 酸化膜などの金属酸化膜をエッチング除去して反応室内を清浄化するためには、クリーニングガスが金属酸化膜と接触して生成される反応生成物の蒸気圧が高いことが要求される。

【0011】

ガスクリーニングによる反応生成物の蒸気圧を検討する。一般にガスクリーニングでは反応性の高い塩素、フッ素を含むハロゲンガスが用いられる。ハロゲンガスと Zr 酸化膜や Hf 酸化膜との接触により Zr 、 Hf のハロゲン化物が生成される。そこで、 ZrCl_4 （塩化ジルコニウム）、 ZrF_4 （フッ化ジルコニウム）や、 HfCl_4 （塩化ハフニウム）、 HfF_4 （フッ化ハフニウム）などのハロゲン化物の蒸気圧と温度との関係を調べた。その結果を図2、3に示す。同図から ZrF_4 、 HfF_4 （フッ化物）に比べて、 ZrCl_4 、 HfCl_4 （塩化物）の蒸気圧ははるかに高く、 200°C で蒸気圧が 100Pa 程度であり、クリーニング時の反応生成物をガス化できることが分かる。よって、 NF_3 等のフッ素系ガスではなく、塩素系のガスを用いれば、クリーニングによる反応生成物の蒸気圧を高くすることができる。したがって、基板処理装置の反応室内壁面に堆積する Zr 酸化膜、 Hf 酸化膜などの金属酸化膜をエッチングした時に生成される反応生成物を、ガス化して排気できる。

【0012】

したがって、第1の発明は、反応室内でサセプタに保持した基板の上に金属酸化膜を形成する成膜工程と、反応室外部で塩素原子を含むガスをプラズマを用いて活性化して反応室

内に供給することにより前記成膜工程において反応室内に付着した膜を除去するクリーニング工程とを有することを特徴とする。ガスをプラズマを用いて活性化するから、クリーニング温度を低温化でき、成膜工程からクリーニング工程への移行時間が短くて済む。また、反応室を構成する部品に耐熱性が要求されない。また、塩素ガスを含むガスを活性化して反応室に供給するから、反応室内に付着した金属酸化膜と塩素ガスを含むガスとから生成される反応生成物は、その蒸気圧が高く気化しやすくなる。したがって、反応室内に付着した金属酸化膜の除去が容易になる。

【0013】

第2の発明は、基板を処理する反応室と、反応室内の基板を加熱するヒータと、反応室内に金属酸化膜を形成するための処理ガスを供給する処理ガス供給口と、反応室外部に設けられクリーニングガスとしての塩素原子を含むガスをプラズマを用いて活性化する活性化手段と、活性化手段により活性化した塩素原子を含むガスを反応室内に供給するクリーニングガス供給口とを有することを特徴とする。塩素原子を含むガスを活性化する活性化手段と、活性化した塩素原子を含むガスを反応室内に供給するクリーニングガス供給口を設けるだけの簡単な構成で、反応室内に付着した金属酸化膜の除去を容易にすることができる。

10

【0014】

第3の発明は、第1の発明において、塩素原子を含むガスとは ClF_3 ガスを含むガスであることを特徴とする。 ClF_3 は常温でも分解して容易にF、Cl原子を放出するので、ノンプラズマであってもよいが、特にプラズマにより活性化させると、F、Cl原子の放出量がより多くなるので、エッチングレートが増大する。したがって、クリーニング時間の短縮が図れる。また、 ClF_3 を使用すると、有害物質(C, S)の低残留化を実現できる点でも有利である。

20

【0015】

第4の発明は、第1の発明において、塩素原子を含むガスとは ClF_3 とArの混合ガスであることを特徴とする。 ClF_3 に不活性ガスArを混合することにより、プラズマの活性を促すことができる。

【0016】

第5の発明は、第1の発明において、クリーニング工程における反応室圧力を300Pa以下とすることを特徴とする。反応室圧力を300Pa以下にすることにより、プラズマ化されたガスの寿命を確保できる。

30

【0017】

第6の発明は、第1の発明において、反応室内壁を、NiP coat SUS316Lまたは NiF_2 coat SUS316Lで構成することを特徴とする。SUS316LにNiPや NiF_2 を被覆すると、クリーニングガスに対する耐食性、耐久性に優れる。

【0018】

第7の発明は、第1の発明において、クリーニング工程における反応室内壁温度を100～300℃とすることを特徴とする。反応室内壁温度を100～300℃とすると、所望のエッチングレートが確保でき、反応室部品へのダメージも少ない。

【0019】

第8の発明は、第1の発明において、サセプタはアルミナ材またはAlNにて構成されることを特徴とする。サセプタをアルミナ材またはAlNにて構成すると、クリーニングガスに対する耐食性、耐久性に優れる。

40

【0020】

第9の発明は、第1の発明において、サセプタ温度を300～500℃とすることを特徴とする。サセプタには基板に成膜されなかった金属酸化膜の付着が生じているため、サセプタ温度を300～500℃と高温にして、その金属酸化膜を除去する。

【0021】

第10の発明は、第1の発明において、金属酸化膜とは、ハフニウムを含む膜またはジルコニウムを含む膜であることを特徴とする。金属酸化膜がハフニウムを含む膜またはジル

50

コニウムを含む膜である場合に、塩素原子を含むガスを用いてクリーニングすると、膜の除去が容易になる。

【0022】

第11の発明は、第10の発明において、ハフニウムを含む膜とはハフニウム酸化膜であり、ジルコニウムを含む膜とはジルコニウム酸化膜であることを特徴とする。ハフニウムを含む膜やジルコニウムを含む膜が、これらの酸化膜である場合に、塩素原子を含むガスを用いてクリーニングすると、ガスとの接触により生成される反応生成物の蒸気圧が高いので、膜の除去が容易になる。

【0023】

第12の発明は、第10、第11の発明において、ハフニウムを含む膜を形成する際の原料は $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ (以下、 $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ と略す) であり、ジルコニウムを含む膜を形成する際に使用する原料は $\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ (以下、 $\text{Zr}-(\text{MMP})_4$ と略す) であることを特徴とする。ハフニウムを含む膜を形成する際の原料としては、 $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ 、 $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ 、 $\text{Hf}[\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)]_4$ などがある。これらのうちで $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ を用いると、基板温度 450°C 以下で高誘電率をもつ HfO_2 膜を容易に形成することができる。また、ジルコニウムを含む膜を形成する際の原料としては、 $\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ や $\text{Zr}-(\text{MMP})_4$ などがある。これらのうちで $\text{Zr}-(\text{MMP})_4$ を用いると、基板温度 450°C 以下で高誘電率をもつ ZrO_2 膜を容易に形成することができる。

【0024】

第13の発明は、第2の発明において、塩素原子を含むガスとは ClF_3 ガスを含むガスであることを特徴とする。第3の発明と同様な利点がある。

【0025】

第14の発明は、第2の発明において、塩素原子を含むガスとは ClF_3 と Ar の混合ガスであることを特徴とする。第4の発明と同様な利点がある。

【0026】

第15の発明は、第2の発明において、さらに反応室のクリーニング時における反応室圧力が 300Pa 以下となるよう制御する制御手段を有することを特徴とする。第5の発明と同様な利点がある。

【0027】

第16の発明は、第2の発明において、反応室内壁は、 NiP coat Sus316L または $\text{NiF}_2 \text{ coat Sus316L}$ にて構成されることを特徴とする。第6の発明と同様な利点がある。

【0028】

第17の発明は、第2の発明において、さらに反応室内壁を加熱する第2のヒータと、反応室のクリーニング時における反応室内壁温度が $100\sim 300^\circ\text{C}$ となるよう制御する制御手段とを有することを特徴とする。第7の発明と同様な利点がある。

【0029】

第18の発明は、第2の発明において、さらに基板を支持するサセプタを有し、サセプタは、アルミナ材または AlN にて構成されることを特徴とする。第8の発明と同様な利点がある。

【0030】

第19の発明は、第2の発明において、さらに基板を支持するサセプタと、反応室のクリーニング時におけるサセプタ温度が $300\sim 500^\circ\text{C}$ となるよう制御する制御手段とを有することを特徴とする。第9の発明と同様な利点がある。

【0031】

第20の発明は、第2の発明において、金属酸化膜とは、ハフニウムを含む膜またはジルコニウムを含む膜であることを特徴とする。第10の発明と同様な利点がある。

【0032】

第21の発明は、第20の発明において、ハフニウムを含む膜とはハフニウム酸化膜であ

り、ジルコニウムを含む膜とはジルコニウム酸化膜であることを特徴とする。第 1 1 の発明と同様な利点がある。

【0033】

第 2 2 の発明は、第 2 0、第 2 1 の発明において、ハフニウムを含む膜を形成する際の原料は $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ であり、ジルコニウムを含む膜を形成する際に使用する原料は $\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ (以下、 $\text{Zr}-(\text{MMP})_4$ と略す) であることを特徴とする。第 1 2 の発明と同様な利点がある。

【0034】

第 2 3 の発明は、第 1、第 3 の発明において、前記クリーニング工程では、さらにカーボンを含むガスを添加することを特徴とする。カーボンを含むガスは触媒として機能させる。触媒としてのカーボンを含むガスを添加して、プラズマにより活性化した塩素原子を含むガスと混合させることで、金属酸化膜との反応を化学的に促進させることができる。カーボンを含むガスは、塩素原子を含むガスと同様、反応室外部でプラズマを用いて活性化してから反応室内に供給しても、プラズマにより活性化させずにそのまま反応室内に供給してもよい。活性化させない場合、カーボンを含むガスは直接反応室内に供給してもよいが、活性化させた塩素原子を含むガスを反応室内に供給する配管内で混合させるのが好ましい。カーボンを含むガスとしては例えば CO_2 、 C_2F_6 などがある。

【0035】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を説明する。

【0036】

図 1 は基板処理装置としての枚葉型 CVD 装置の構成を示したものである。CVD 装置は、Si ウェーハに Hf (ハフニウム) 酸化膜や Zr (ジルコニウム) 酸化膜を形成するもので、反応炉 1、原料ガス供給部 3 1、及びクリーニングガス供給部 3 2 で構成される。

【0037】

反応炉 1 は、1 枚のウェーハを処理する反応容器 4 5 を備える。反応容器 4 5 は、内部に反応室 4 3、上部に給気口となる多数の噴出孔 5 を設けたシャワーヘッド 6、下部の一侧に排気配管 4 6 を介して真空ポンプ 1 2 に接続された排気口 4 7、側部にゲートバルブ 1 1 により開閉される搬送口 1 0、下部の中央開口にベローズ 4 1 を介して昇降自在に取り付けられた昇降台 4 2 を備える。反応容器 4 5 の外周に、反応室 4 3 内を加熱して反応室内壁面 2 やシャワーヘッド 6 の温度を上げる温調ユニット 1 3 が設けられる。シャワーヘッド 6 は、クリーニングガス供給口及び処理ガス供給口を構成する。

【0038】

また、反応容器 4 5 の内部に、ウェーハ 4 0 を保持するサセプタ 3 が設けられる。サセプタ 3 は昇降台 4 2 上に支持されて、反応室 4 3 内を上下動するようになっている。ウェーハ搬送時は下降して反応容器 4 5 の下部の待機位置に移動し、成膜時は上昇して上部のシャワーヘッド 6 近傍の成膜位置に移動する。サセプタ 3 を介してウェーハ 4 0 を加熱するヒータ 4 は、サセプタ 3 内に埋め込まれるか、サセプタ 3 の下方に設けられる。ヒータ 4 へは給電線 7 から電力が供給される。また、サセプタ 3 に押上棒 8 が出没自在に設けられる。押上棒 8 は、ウェーハ 4 0 の受取り時はサセプタ 3 から突出してウェーハを受け取り、成膜時はサセプタ内に没入してウェーハをサセプタ 3 に受け渡すようになっている。

【0039】

また反応容器 4 5 の内壁面 2 などのクリーニングガスと接触する部位は、クリーニングによるダメージを低減するためにクリーニングガスに対して耐性のある材料を施す。例えば、Mo 添加による優れた耐食性と、低炭素 (C) による耐粒界腐食性を有する SUS 3 1 6 L (オーステナイト系ステンレス) に、クリーニングガスに対する耐食性、耐久性を向上するために、さらにリン化ニッケルを被覆したもの ($\text{NiP coat SUS 3 1 6 L}$)、またはフッ化ニッケルを被覆したもの ($\text{NiF}_2 \text{ coat SUS 3 1 6 L}$) が施されている。

【0040】

10

20

30

40

50

また、温調ユニット 1 3 及びヒータ 4 を制御して反応室内温度及びサセプタ温度を調整する温度制御手段 4 8 が設けられる。また、排気配管 4 6 のコンダクタンスを制御して反応室内の圧力を調整する圧力制御手段 4 9 が設けられる。

【0041】

原料ガス供給部 3 1 は、シャワーヘッド 6 に接続されて、液体原料槽 1 4 内の液体原料を気化して反応室 4 3 内に送り込む。液体原料としては、 $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ や $\text{Zr}-(\text{MMP})_4$ などの有機材料を用いる。 He もしくは N_2 ガスの圧力で液体原料槽 1 4 より押し出された液体原料は、液体マスフローコントローラ 1 5 により流量制御され、所望量が気化器 1 6 に送り込まれる。送り込まれた液体原料は気化器 1 6 により気化されて処理ガス供給配管 4 1 を通じて反応室 4 3 内に導入される。処理ガス供給配管 4 1 は気化した液体原料が、再液化しないように所望の温度（100～200℃程度）に加熱してある。また、 O_2 ガスポンベ 1 8 から処理ガス供給配管 4 1 を通じて O_2 ガスがマスフローコントローラ 1 9 により流量制御され、所望量が反応室 4 3 内に供給できるようになっている。

10

【0042】

クリーニングガス供給部 3 2 は、シャワーヘッド 6 に接続されて、クリーニングガスをリモートプラズマにより活性化して反応室 4 3 内に送り込む。 Ar ガスポンベ 2 2 と ClF_3 ガスポンベ 2 0 とから、 Ar ガス及び ClF_3 ガスがマスフローコントローラ 2 3、2 5 により流量制御され、所要量がリモートプラズマ源 2 4 に導入される。リモートプラズマ源 2 4 に導入された Ar ガスと ClF_3 ガスはプラズマエネルギーで活性化されて内面がアルマイト処理されたクリーニングガス供給配管 2 6 を通して反応室 4 3 内に供給できるようになっている。

20

【0043】

なお、必要に応じてポンベ 2 1 を設け、ポンベ 2 1 から触媒としてカーボンを含むガスが、マスフローコントローラ 2 7 により流量制御され、所要量が反応室 4 3 内に供給できるようになっている。カーボンを含むガスは、例えば CO_2 、 C_2F_6 等である。プラズマにより活性化した ClF_3 ガスに、触媒としてカーボンを含むガスを混合させることで、化学的に金属酸化膜との反応を促進させることができる。カーボンを含むガスは、 ClF_3 ガスと同様、リモートプラズマ源 2 4 に導入して活性化してから反応室 4 3 内に供給してもよい。また、プラズマにより活性化させずにそのまま反応室 4 3 内に供給してもよい。活性化させない場合、カーボンを含むガスは、活性化させた ClF_3 ガスと混合させることなく、直接反応室 4 3 内に供給してもよいが、活性化させた ClF_3 ガスを反応室 4 3 内に供給するクリーニングガス供給配管 2 6 内で混合させるのが好ましい。

30

【0044】

クリーニングガスとしてプラズマで活性化した ClF_3 を使用するのには、次の理由からである。 ClF_3 は常温でも分解して容易に F 、 Cl 原子を放出するので、ノンプラズマであってもよいが、特にプラズマにより活性化させると、 F 、 Cl 原子の放出量がより多くなるので、反応生成物のエッチングレートを増大できる。そのためクリーニング時間の短縮化が図れる。また、リモートプラズマにより活性化した F 、 Cl 原子が導入されれば、炉内が 500℃よりも低い温度でも、エッチングレートの向上が見込まれる。これに対して、リモートプラズマを使用しない場合は、炉内温度 500℃近くまで高くしなければ所望のエッチングレートが見込めないし、エッチングレートを確保するために炉内温度を高くした場合には、反応室部品へのダメージが生じるという弊害が発生してしまう。

40

【0045】

次に、半導体装置の製造工程の一工程として、上述した CVD 装置を稼働してシリコンウェーハ上に、例えば ZrO_2 膜を形成する方法について説明する。本発明における CVD 装置では、次の (1)～(3) の作業が繰り返される。(1) の作業では、ウェーハ上に ZrO_2 膜を形成する作業を繰り返す。(2) の作業では、複数枚のウェーハに成膜作業をしたら、装置を停止してクリーニング作業を行なう。(3) の作業では、再度成膜作業に入るためにプリ成膜作業を行なう。以下、詳述する。

【0046】

50

(1) 成膜作業

まず、サセプタ 3 を反応室 4 3 内の待機位置まで下げて、その上面位置が搬送口 1 0 の水平面位置になるようにする。このとき押上棒 8 はサセプタ 3 の上面より突出している。ゲートバルブ 1 1 を開けて、図示しない搬送アームによりウェーハ 4 0 を搬送口 1 0 から反応室 4 3 内に搬送して、待機位置にあるサセプタ 3 から突出している押上棒 8 上へ移載する。搬送アームを反応室 4 3 外に移動するとともに、ゲートバルブ 1 1 を閉じる。サセプタ 3 を上昇すると押上棒 8 が没入してウェーハ 4 0 はサセプタ 3 の上面に移載されるとともに、サセプタ 3 はそのまま反応室 4 3 内の成膜位置まで移動する。このときサセプタ 3 に埋め込まれたヒータ 4 に給電線 7 から電力を供給する。ヒータ 4 に供給する電力を温度制御手段 4 8 で調整することによりウェーハ 4 0 を所望の設定温度（300～500℃程度）に制御する。300～500℃程度に制御するのは、成膜の生成を促進してウェーハ 4 0 上に金属酸化膜が付着しやすいようにするためである。同様に、反応室内壁面 2 とシャワーヘッド 6 も、温調ユニット 1 3 に供給する電力を温度制御手段 4 8 で調整することにより、成膜温度よりも低い所望の設定温度（100～300℃）に制御しておく。100～300℃に制御するのは、反応室内壁面 2 での成膜の生成を抑制して反応副生成物が堆積しないようにするためである。

【0047】

なお、ウェーハ 4 0 の搬送時や、ウェーハ 4 0 搬送後のウェーハ昇温時等、成膜時以外は、反応室の内壁面や、サセプタ（ウェーハ加熱時）等からのパーティクルや金属汚染物のウェーハ 4 0 への付着を防ぐために、Ar、He、N₂などの不活性ガスを反応室 4 3 内に流しておくとい。

【0048】

上述した設定温度のもとで、原料ガス供給部 3 1 から、Zr-(MMP)₄:0.1g/minと、O₂ガス:0.1slmとをシャワーヘッド 6 に導入して、多数の噴出孔 5 を経由させて、反応室 4 3 内のウェーハ 4 0 上へシャワー状に供給する。このとき反応室 4 3 内は、圧力制御手段 4 9 で排気配管コンダクタンスを調整することにより、所望の設定圧力（100～数1000Pa）に制御する。ガスの供給を必要時間実施することにより、所望膜厚の金属酸化膜であるZrO₂膜をウェーハ 4 0 上に成膜する。成膜工程中に、必要に応じて、CH、OHなどの不純物除去処理工程を挿入する。

【0049】

所望膜厚成膜した後、成膜ガス供給部 3 1 からのガス供給を停止して反応室 4 3 内の成膜ガスを排気する。排気後、サセプタ 3 を待機位置まで下降して、その上面位置が搬送口 1 0 の水平面位置になるようにする。この過程で、押上棒 8 がサセプタ上面から突出して、サセプタ 3 から押上棒 8 上にウェーハ 4 0 が移載される。ゲートバルブ 1 1 を開けて、図示しない搬送アームを反応室 4 3 内に挿入し、ウェーハ 4 0 を搬送アームに載せる。そして、搬送アームを反応室 4 3 外へ移動することによりウェーハ 4 0 を搬送口 1 0 から払い出し、ゲートバルブ 1 1 を閉じる。上述した搬送と成膜とを複数回繰り返して、複数枚のウェーハ上にZrO₂膜を形成する。

【0050】

(2) クリーニング作業

搬送と成膜を、複数回繰り返すと、反応室 4 3 の内壁面 2、シャワーヘッド 6、サセプタ 3 にもウェーハ 4 0 表面と同様に金属酸化膜であるZrO₂膜が付着する。この付着した堆積物は堆積量が増加するほど、熱応力や膜自身がつた応力で壁面から剥れやすくなり、異物等の発生を引き起こしてしまう。よって、これを除去するために反応室 4 3 内を清浄化するためのクリーニング作業を実施する。

【0051】

反応室壁面 2 とシャワーヘッド 6 も温調ユニット 1 3 を所望の設定温度、100～300℃程度にする。100℃よりも低いとアンダーエッチになってしまう。300℃以上だとオーバーエッチになって、内壁面 2 やサセプタ 3 を削るなどのダメージ発生が生じる。このためエッチングレートが確保でき、反応室部品へのダメージが少ない上記温度範囲で行な

うのが好ましい。

【0052】

同様にサセプタ3内に埋め込まれたヒータ4に給電線7から電力を供給することにより、サセプタ3を所望の設定温度、300～500℃程度にする。サセプタ温度を反応室壁等の温度よりも高く設定するのは、サセプタ表面にはウェーハに成膜されなかった反応膜の付着が生じているため、それを除去するために温度を上げて効率良くクリーニングするためである。なお、成膜工程からクリーニング工程、もしくはクリーニング工程から成膜工程への移行時間短縮を考慮すると、クリーニング工程の温度と成膜工程の温度は同一温度、または近似の温度が好ましい。

【0053】

このような温度設定のもとでクリーニングガス供給部32からリモートプラズマ源24により活性化したAr(1～5slm)と、 ClF_3 (0.2～1.0slm)を所望量反応室43内に供給する。Arはプラズマの活性を促すのに必要なキャリアガスである。Arの比率は20～70%程度が好ましい。比率が低すぎるとエッチングレートが低くなり、高すぎるとプラズマ発生の安定性が低下するからである。なお、このときプラズマにより活性化した又は活性化しないカーボン含有ガスである CO_2 、 C_2F_6 を、プラズマにより活性化した ClF_3 ガスと混合して反応室43内に供給することで、金属酸化膜との反応を化学的に促進させるようにしてもよい。

【0054】

上記成膜ガスの導入と共に、真空ポンプ12で反応室43内を所望の圧力(50～300Pa)にして必要時間クリーニングする。300Paよりも高圧になるとリモートプラズマにより活性化されたガスの寿命が短くなり、エッチングの均一性低下になる場合がある。これを回避するためにプラズマ化されたガスの寿命が確保される50～300Paで行なうのが好ましい。

【0055】

その後、クリーニングガス供給部32のArと ClF_3 、及び CO_2 、 C_2F_6 の供給を止め、クリーニングガス雰囲気である反応室43を一定時間パージし、クリーニングガスもしくは分解した残留ガス(F、Cl)を排気して、これでクリーニング作業が終了する。

【0056】

なお、クリーニング作業時に、サセプタ保護のために搬送口10よりウェーハと同径のカバーウェーハ50を挿入し、サセプタ3を覆うようにしてもよい。成膜時にはサセプタ3上にウェーハ40が存在しているために、サセプタ3に付着する膜はサセプタ上のウェーハ領域外の部分がほとんどであり、ウェーハ領域内には成膜が若干しか付着していないと考えられる。したがって、サセプタ3内の成膜が薄いウェーハ領域内をアルミナ製などのカバーウェーハで保護する。

【0057】

(3) プリ成膜作業

プリ成膜作業の目的は、クリーニング後の反応室壁面2などに予めプリコート膜を生成することで、本成膜でウェーハ上に生成される膜厚が不均一になったり、内壁面2からの金属等によりウェーハが汚染されたりするのを防止するためである。プリ成膜において、まず反応室43内を排気後、(1)の成膜作業(本成膜)と同様に原料ガス供給部31から成膜用ガスを導入して、反応室内壁に成膜を施す。このプリ成膜での成膜時間、温度、圧力などの成膜条件は、本成膜の条件とは異なる。成膜後、反応室内を排気し、プリ成膜作業が完了する。

【0058】

以上述べたように、実施の形態によれば次の効果を奏する。

【0059】

(1) 成膜時に反応室等に堆積した堆積物を除去するクリーニング時に、リモートプラズマを用いているので、熱エネルギーを用いたものに比べて、反応室内の温度を低温化でき

10

20

30

40

50

る。したがって、成膜工程からクリーニング工程への移行時間を短縮することができる。また、実施の形態では、クリーニング時に、 NF_3 ガスではなく塩素含有ガスである ClF_3 ガスを流して、成膜時に反応容器の内壁面等に堆積した Zr 酸化物、 Hf 酸化物に、リモートプラズマにより活性化させた ClF_3 を接触させて反応させることで、 Zr 塩化物、ハフニウム塩化物を形成する。これらの金属塩化物は、 NF_3 を反応させたときに形成される Zr フッ化物、 Hf フッ化物と比べて、低温でも容易にガス化できる。したがって、反応室に堆積した金属酸化物を容易に除去でき、反応室内を清浄化できる。

【0060】

特に、活性化した ClF_3 ガスは、 Zr 酸化膜または Hf 酸化膜が、 ZrO_2 または HfO_2 であるときに有効である。 ClF_3 ガスを用いると、蒸気圧の高い反応生成物 HfCl_4 、 ZrCl_4 が形成され、低い温度でも気化するため、容易にクリーニングできるからである。

【0061】

(2) クリーニングガスとして ClF_3 と Ar の混合ガスを用い、これをプラズマで活性化して供給するようにしたので、ノンプラズマで供給する場合に比べて、エッチング速度を向上することができる。また、同じエッチング温度条件でも、プラズマはノンプラズマと比べてエッチング速度が大きいので、より低い温度でクリーニングすることができる。したがって、クリーニングのために装置を停止する時間を短縮することができ、装置稼働率を向上できる。

【0062】

図4は、リモートプラズマユニット(RPU)を用いた場合と、リモートプラズマユニットを用いないノンプラズマ(no RPU)の場合とを比較したエッチングレート特性図である。エッチング条件は、圧力： 100Pa 、 $\text{ClF}_3/\text{Ar}=0.5/2.0\text{slm}$ である。同図からノンプラズマ(no RPU)の ClF_3 を用いた場合、 400°C だと ZrO_2 ではエッチングレートは大きくて問題ないが、 HfO_2 ではエッチングレートが低すぎるため問題がある。 HfO_2 膜でのエッチングレートを確保するためには、更に昇温しなければならない、それにより温度移行待ち時間が生じたり、反応室部品の高温ダメージが生じる場合がある。ノンプラズマと比べてプラズマを用いた ZrO_2 、 HfO_2 のエッチングレート(E.R.)が格段に優れており、 300°C でエッチングレートが、 HfO_2 の場合で $150\text{nm}/\text{min}$ 以上、 ZrO_2 の場合で $200\text{nm}/\text{min}$ 以上あることがわかる。よって、より低い温度で短時間でクリーニングすることができる。

【0063】

(3) 反応室内壁を NiP coat Sus316L または $\text{NiF}_2 coat Sus316L$ で構成し、サセプタをアルミナ材または窒化アルミ(AlN)で構成することで、クリーニングガスと接触する部位のダメージを低減し、耐食性、耐久性を向上することができる。

【0064】

(4) 実施の形態の基板処理装置を用いて半導体装置を製造すると、リーク電流や絶縁破壊の少ないゲート絶縁膜を有する信頼性の高い半導体装置が得られる。

【0065】

【発明の効果】

本発明によれば、塩素原子を含むガスをプラズマを用いて活性化してクリーニングするので、クリーニング温度の低温化を図ることができ、反応室部品に耐熱性が要求されず、クリーニング工程への移行時間を短縮化できる。また、反応室内に付着した金属酸化物膜を容易に除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態による半導体装置の製造方法を実施するための基板処理装置の構成図である。

【図2】 Zr ハロゲン化物の温度と蒸気圧との関係を示す図である。

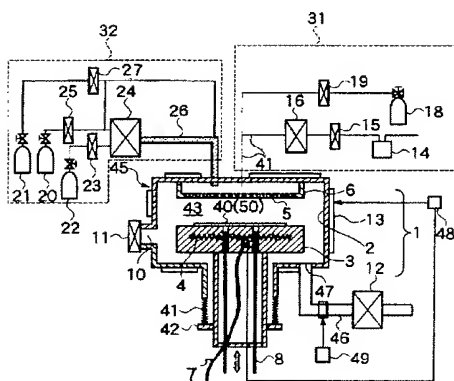
【図3】 Hf ハロゲン化物の温度と蒸気圧との関係を示す図である。

【図 4】 プラズマで活性化した場合とノンプラズマで活性化しない場合の $\text{C l F}_3 / \text{A r}$ ガスクリーニングの温度依存性の比較結果を示す図である。

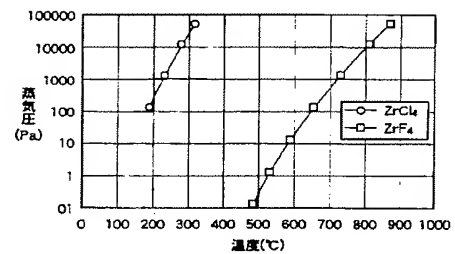
【符号の説明】

- 3 サセプタ
- 4 ヒータ
- 6 シャワーヘッド（クリーニングガス供給口、処理ガス供給口）
- 2 4 リモートプラズマ源（活性化手段）
- 4 0 ウェーハ（基板）
- 4 3 反応室

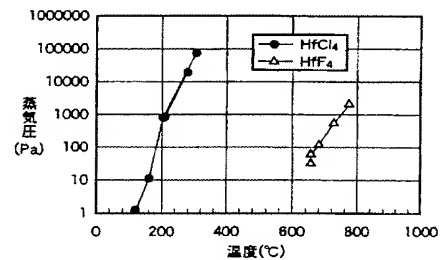
【図 1】



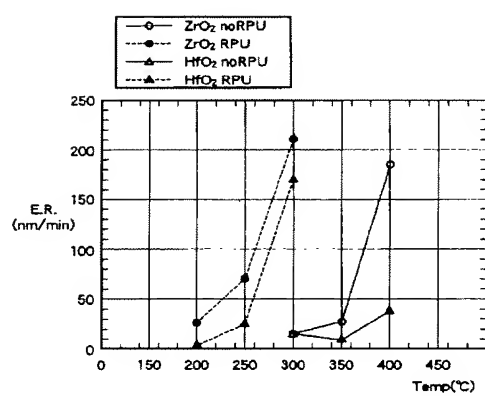
【図 2】



【図 3】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72) 発明者 浅井 優幸

東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気内

F ターム (参考) 4K030 BA10 BA22 BA42 CA04 CA12 DA06 JA06 KA24

5F045 AA04 AA06 AB31 AC07 AC11 BB15 DP03 DQ10 EB06 EF05

EH18 EK07